

## ZNACZENIE DLA ŚRODOWISKA WŁAŚCIWOŚCI BUFOROWYCH ODPADÓW FLOTACYJNYCH I ŻUŻLI HUTNICZYCH PRZEMYSŁU Zn-Pb W BUKOWNIE

**Environmental significant of buffering capacities  
of Zn-Pb flotation waste and slags, Bukowno, Poland**

**Rafał WÓJCIK**

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,  
Katedra Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki;  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;  
e-mail: rwojcik@uci.agh.edu.pl*

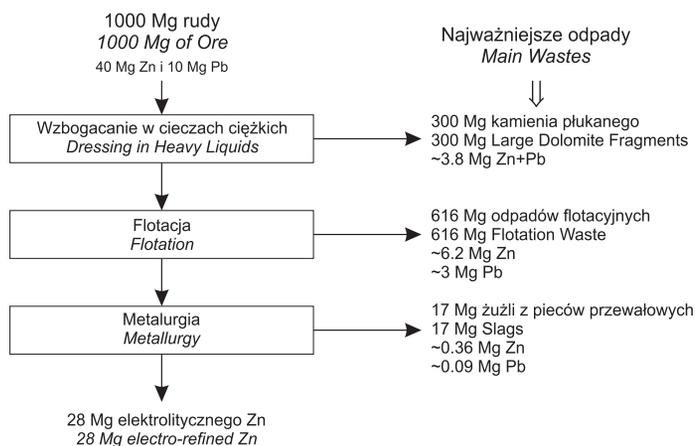
**Abstract:** Zn-Pb flotation waste and slags contain metal sulphides, which are unstable under oxidizing conditions. Calculations indicate that dumps containing such waste can contaminate ground water with sulphates for time exceeding 130 years. However, the dumps studied containing also buffering minerals dolomite and slags components such as pyroxenes and mellilite which can mediate contamination of the environment. The buffering capacity equals respectively to 15.2 and 3 mol H<sup>+</sup>/kg.

**Key words:** Zn-Pb waste, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation capacities, acid neutralization potential

**Słowa kluczowe:** odpady Zn-Pb, utlenianie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zdolność neutralizacji zakwaszenia

### WSTĘP

Najważniejsze odpady przemysłu cynkowo-ołowiowego powstają w czasie wstępnego wzbogacania rud w cieczach ciężkich zawiesinowych, flotacyjnego wzbogacania powstałego koncentratu oraz w trakcie hutniczego przerobu materiałów cynkonośnych w piecach przewałowych (Fig. 1). Odpady z pierwszego procesu – tzw. kamień płukany i z ostatniego – żużle, są obecnie wykorzystywane jako kruszywo m.in. w budownictwie drogowym. Odpady flotacyjne są najczęściej gromadzone na stawach osadowych. Składowane odpady zawierają znaczne ilości metali ciężkich takich jak Zn, Cd i Pb (Tab. 1), które w czasie wietrzenia mogą przechodzić w tzw. formy mobilne. Do najważniejszych czynników, które decydują o „ruchliwości” metali ciężkich w środowisku, należą forma mineralogiczna, w jakiej metal występuje w odpadzie oraz pH i Eh. Odpady flotacyjne i żużle z pieców przewałowych zawierają m.in. siarczki cynku i ołowiu, tj. fazy nietrwałe w warunkach hipergenicznych, które w procesie utleniania mogą te metale uwalniać. Odpady flotacyjne zawierają ponadto dolomit i siarczki żelaza, tj. markasyt, piryt (do 16%) oraz oksysiarczki, czyli tzw. melnikowity (Kucha & Jędrzejczyk 1995).



**Fig. 1.** Bilans najważniejszych odpadów w ZGH „Bolesław” i „Bolesław Recycling” dla podstawowych procesów produkcyjnych (patrz Wójcik 2004)

**Fig. 1.** Schematic plot of generation of waste during basic industrial ore-treatment (*vide* Wójcik 2004)

**Tabela (Table) 1**

Minimalna i maksymalna zawartość Zn, Pb i Cd stwierdzana w odpadach flotacyjnych i żużlach Zn-Pb z ZGH „Bolesław” w Bukownie

*Ranges of Zn, Pb and Cd contents found in flotation waste and slugs from Bukowno*

Odpady, Waste		Zn	Pb	Cd
		wt. %	wt. %	mg/kg
Odpady flotacyjne Flotation waste	min.	0.52 <sup>(1)</sup>	0.13 <sup>(1)</sup>	32 <sup>(4)</sup>
	max	3.94 <sup>(2)</sup>	1.13 <sup>(6)</sup>	149 <sup>(1)</sup>
Żużle, Slags	min.	0.03 <sup>(5)</sup>	0.05 <sup>(2)</sup>	2 <sup>(2)</sup>
	max	10.20 <sup>(3)</sup>	5.48 <sup>(5)</sup>	213 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Górecka *et al.* 1994, <sup>(2)</sup> Kucha & Jędrzejczyk 1995, <sup>(3)</sup> Sikora *et al.* 1996, <sup>(4)</sup> Eckes *et al.* 1998, <sup>(5)</sup> Helios-Rybicka & Wójcik 1998, <sup>(6)</sup> Wójcik *et al.* 2000.

Żużle zawierają w znacznej ilości żelazo metaliczne oraz pirotyn. W wyniku reakcji utleniania siarczków metali i żelaza metalicznego może nastąpić zakwaszenie środowiska zwiększające mobilność metali ciężkich. Najważniejszą rolę w procesie zakwaszania, odgrywają: piryt i inne minerały siarczkowe, tlen, woda, metaliczne żelazo i bakterie utleniające to żelazo (Ferguson & Erickson 1988). Na starych składowiskach w odpadach flotacyjnych stwierdzano obecność do około 5% gipsu, który nie występuje w odpadach świeżych. Jest on ubocznym produktem reakcji zawartego w odpadach dolomitu i kwasu siarkowego tworzącego się w trakcie wietrzenia siarczków żelaza. Najwięcej gipsu stwierdzono w materiale pierwotnie zawierającym do kilkunastu procent drobnoziarnistego markasytu. Z gipsem współwystępują uwodnione tlenki żelaza (Szuwarzyński & Kryza 1993). Stwierdzony w żużlu pirotyn jest szczególnie niebezpieczny, ponieważ utlenia się od 20 do 100 razy szybciej niż piryt (*vide* Shaw *et al.* 1998).

Jeśli składowane tego typu odpady nie są odpowiednio zabezpieczone przed dostępem tlenu i wody, to wystąpią wszystkie czynniki niezbędne do utleniania minerałów i ewentualnego zakwaszania środowiska sprzyjającego uwalnianiu metali ciężkich. Część spotykanych w odpadach faz może wykazywać zdolności neutralizujące zakwaszenie środowiska, a tym samym ograniczyć mobilność metali ciężkich. Przykłady minerałów wykazujących takie właściwości zestawiono w tabeli 2. Odpady flotacyjne zawierają dolomit (Szuwarzyński & Kryza 1993), a żużle melilit i fazy typu piroksenów (Helios Rybicka & Wójcik 1998). Są to fazy posiadające zdolność do neutralizacji zakwaszenia środowiska.

**Tabela (Table) 2**

Względne reaktywności minerałów neutralizujących zakwaszenie  
(za Sverdrup 1990, Kwong 1993a, b)

*Relative reactivities of minerals buffering acidification  
(after Sverdrup 1990, Kwong 1993a, b)*

Grupa minerałów <i>Mineral group</i>	Przedstawiciele <i>Typical minerals</i>	Względna reaktywność przy pH 5 <i>Relative reactivity at pH 5</i>
Rozpuszczalne <i>Dissolving</i>	kalcyt, aragonit, dolomit, magnezyt, brucyt	1.000
Szybko wietrzejące <i>Fast weathering</i>	anortyt, nefelin, oliwin, jadeit, leucyt, spodumen, diopsyd, wollastonit	0.600
Średnio wietrzejące <i>Intermediate weathering</i>	epidot, zoizyt, enstatyt, hipersten, augit, hedenbergit, hornblenda, glaukofan, tremolit, aktynolit, antofyllit, serpentyn, chryzotyl, talk, chloryt, biotyt	0.400
Wolno wietrzejące <i>Slow weathering</i>	albit, oligoklaz, labradoryt, montmoryllonit, wermikulit, gibbsyt, kaolinit	0.020
Bardzo wolno wietrzejące <i>Very slow weathering</i>	K-skałek, muskowit	0.010
Stabilne, <i>Inert</i>	kwarc, rutil, cyrkon	0.004

Wcześniejsze badania (Helios Rybicka & Wójcik 1998, Wójcik *et al.* 2000) wykazały, że zgodnie z porównawczym testem określania zdolności buforujących próbek środowiskowych (Calmano *et al.* 1986) odpad flotacyjny ma bardzo dobre, a żużel bardzo słabe właściwości buforowe. Interesującym zagadnieniem, jak się wydaje, jest szybkość z jaką odpady te są w stanie neutralizować zakwaszenie środowiska. Ponadto ważne jest określenie ich przybliżonej „pojemności” buforowej.

## MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiał do badań stanowiły odpady z flotacyjnego wzbogacania rudy cynkowo-olowiowej (zwane dalej odpadem flotacyjnym) i żużle z pieców przepałowych (zwane dalej żużlami) Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bukownie. Każda próbka powstała przez uśrednienia kilku próbek pobranych w różnych odstępach czasu. Odpady te zawierają znaczną ilość Zn, Cd i Pb, w przypadku odpadów flotacyjnych jest to odpowiednio [mg/kg]: 11 300, 84 i 3 100, a w przypadku żużla odpowiednio [mg/kg]: 32 500, 410 i 26 800.

Możliwość generowania zakwaszenia i uwalniania Zn, Cd i Pb na skutek wietrzenia, oceniono utleniając badane odpady nadtlenkiem wodoru (Jennings *et al.* 2000, Förstner 1995). Odpady w stanie surowym zalewano 10% roztworem  $H_2O_2$  w proporcji wagowej 1:100. Po zakończeniu reakcji (zanik bąbelkowania) w roztworach oznaczono pH a także zawartość  $SO_4^{2-}$  metodą chromatografii jonowej oraz Zn, Cd i Pb metodą AAS. Utlenianie  $H_2O_2$  symuluje utlenianie pirytu zachodzące w procesach naturalnego wietrzenia (O'Shay *et al.* 1990):



Utlenianie siarczków żelaza nadtlenkiem wodoru przebiega według poniższych reakcji:



Określono także wpływ czasu kontaktu odpad – kwaśny roztwór na pH zawiesin, tj. parametr wpływający na mobilność metali ciężkich. Dla próbek odpadu flotacyjnego i żużła przygotowano po 3 mieszanki z wodą w stosunku 1:10 (25 g odpadu + 250 ml  $H_2O$ ) i zakwaszono je dodatkiem  $HNO_3$  w ilości [mmol/g próbki]: 0.5, 1 i 3. Następnie próbki wytrząsano, a po upływie: 1, 4, 12, 24, 48 i 96 h mierzono ich pH.

Odpady badano w stanie surowym, ale żużel, w celu zapewnienia lepszej reprezentatywności próbki, która wyjściowo zawiera dużo grubego materiału, pokruszono do ziaren o średnicy <2 mm.

## DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Roztwory uzyskane w wyniku utleniania odpadów  $H_2O_2$  wykazały  $pH > 7.0$  (Tab. 3). Potencjał zakwaszający odpadów jest zatem mniejszy od ich zdolności neutralizacji powstającego kwasu. Nie będą więc one generowały zakwaszenia środowiska podczas składowania. W roztworach stwierdzono jednak znaczną ilość siarczanów, a także pewną ilość Zn, Cd i Pb. Podczas utleniania badane odpady generują zatem powstawanie anionów siarczanowych w ilości [g/kg]: 141 i 14 odpowiednio dla odpadów flotacyjnych i żużła (Tab. 3).

**Tabela (Table) 3**

pH, ilość siarczanów i metali wyekstrahowana z badanych odpadów w reakcji z  $H_2O_2$

*pH, amount of sulphates and metals mobilized by  $H_2O_2$  from the wastes studied*

Odpad, Waste	pH	$SO_4^{2-}$	Zn	Cd	Pb
		g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Odpad flotacyjny <i>Flotation waste</i>	7.51	141.0	507.00	6.80	23.70
Żużel, Slag	8.33	14.0	3.20	1.10	2.45

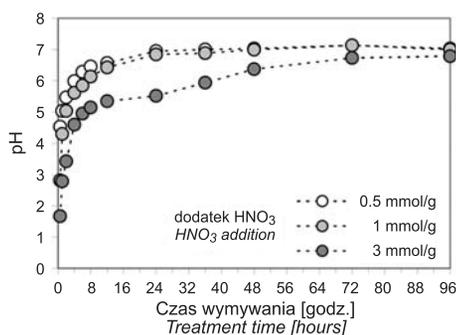
Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki i przyjmując następujące założenia:

- infiltracja efektywna opadów w składowisko to 195 mm/rok;
- wyługowywanie siarczanów reguluje iloczyn rozpuszczalności gipsu, tj. około  $1760 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{dm}^3$  (Appelo & Postma 1999);
- miąższość natlenionej wierzchniej warstwy to 20 cm dla odpadów flotacyjnych i 2 m dla żużła;

wyliczono, że odcieki z tych odpadów będą zanieczyszczać wody podziemne siarczanami przez ponad 130 lat. Wydaje się więc, że określony rozporządzeniem ministra środowiska okres monitorowania składowisk odpadów przez 30 lat po ich zamknięciu jest zbyt krótki (Dz.U.02.220.1858).

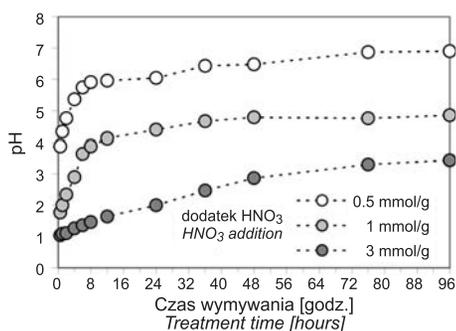
Odpad flotacyjny neutralizuje zakwaszenie do  $\text{pH} > 6.5$  przy dodatku kwasu w ilości do  $1 \text{ mmolH}^+/\text{g}$  w ciągu 24 godzin, a  $3 \text{ mmolH}^+/\text{g}$  w ciągu 72 godzin (Fig. 2). Analiza ilościowa uzyskanych wyników pokazała, że odpad flotacyjny neutralizuje ponad 99.9% dodanego kwasu w ilości 0.5, 1 i  $3 \text{ mmolH}^+/\text{g}$  w czasie odpowiednio: 0.5, 1 i 4 godzin. Odpad ten ma zatem bardzo dobre właściwości buforowe.

Żużel neutralizuje zakwaszenie do  $\text{pH} > 6.5$  przy dodatku kwasu w ilości do  $0.5 \text{ mmolH}^+/\text{g}$  w ciągu 48 godzin. Dodatek kwasu w ilości 1 i  $3 \text{ mmolH}^+/\text{g}$  w ciągu 96 godzin nie został zneutralizowany (Fig. 3). Sporadycznie prowadzone obserwacje tych kwaśnych próbek pozostawionych w warunkach statycznych pokazały systematyczny wzrost ich  $\text{pH}$ .



**Fig. 2.** Zmiana  $\text{pH}$  zawiesiny odpadu flotacyjnego (1 : 10) z różnymi dodatkami  $\text{HNO}_3$  w czasie wytrząsania

**Fig. 2.** Relationship between  $\text{pH}$  and time of treatment (hours) of flotation waste suspension (1 : 10) in different  $\text{HNO}_3$  solutions



**Fig. 3.** Zmiana  $\text{pH}$  zawiesiny żużla (1 : 10) z różnymi dodatkami kwasu w czasie wytrząsania

**Fig. 3.** Relationship between  $\text{pH}$  and time of treatment (hours) of slags suspension (1 : 10) in different  $\text{HNO}_3$  solutions

Po upływie roku parametr ten wynosił odpowiednio 5.1 i 3.9. Stwierdzono także, że żużel neutralizuje ponad 99.9% dodanego kwasu w ilości 0.5 i  $1 \text{ mmolH}^+/\text{g}$  w czasie odpo-

wiednio: 1 i 12 godzin. Dodatek kwasu w ilości 3 mmolH<sup>+</sup>/g został zneutralizowany w 99.9% po upływie około 0.5 roku. Należy więc zweryfikować wcześniejsze obserwacje i stwierdzić, że odpad ten ma dobre właściwości buforowe, choć słabsze niż odpad flotacyjny. Jest to związane z jego składem mineralnym. Nie zawiera on minerałów takich jak węglany, szybko reagujących z jonami hydroniowymi.

Dla badanych odpadów określono zdolność do neutralizacji zakwaszenia. W przypadku odpadów flotacyjnych w obliczeniach posłużono się całkowitą zawartością dolomitu, ponieważ jest to minerał szybko reagujący z kwasami. Dla żużla wykorzystano powyższe wyniki, gdzie przy dodatku 3 mmolH<sup>+</sup>/g po dłuższym czasie „konsumpcja” jonów hydroniowych wyniosła ponad 99.9%. Stwierdzono więc, że maksymalna zdolność do neutralizacji zakwaszenia wynosi odpowiednio 15.2 i 3 molH<sup>+</sup>/kg odpowiednio dla odpadu flotacyjnego i żużla.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że przy średniej miąższości składowiska około 20 m, zgromadzone na nim odpady flotacyjne z Bukowna zawierające dolomit, byłyby w stanie neutralizować np. kwaśne opady atmosferyczne o pH 3, przez ponad 700 tys. lat, a żużle przez ponad 100 tys. lat. Składowiska tych odpadów można by więc rozważać jako zbiorniki do neutralizacji kwaśnych roztworów, gdyby nie problem powstającego wtedy dużego ładunku anionów.

Odpady flotacyjne można by także stosować jako barierę geochemiczną pod odpadami górnictwymi o niskim potencjale do neutralizacji zakwaszenia, a o wysokiej zdolności do generowania kwaśnych odcieków. Wydaje się jednak, że z powodów ekonomicznych jest to niemożliwe i w najbliższym czasie nie zostanie rozwiązany problem istniejących składowisk odpadów przemysłu Zn-Pb w rejonie Bukowna.

## WNIOSKI

Odpady z flotacyjnego wzbogacania rud Zn-Pb i żużle z pieców przewałowych zawierają siarczki metali nietrwałe w warunkach hipergenicznych. W czasie ich wietrzenia będą się tworzyły łatwo rozpuszczalne siarczany. Składowane odpady mogą więc zanieczyszczać nimi wody podziemne przez ponad 130 lat. Obydwa typy odpadów zawierają także minerały o właściwościach neutralizujących. Dzięki temu nie będzie następowało zakwaszanie środowiska i uruchamianie metali ciężkich, także toksycznych. Właściwości buforowe odpadów flotacyjnych są bardzo dobre, a żużli dobre. Maksymalna zdolność do neutralizacji zakwaszenia wynosi dla tych odpadów odpowiednio 15.2 i 3 molH<sup>+</sup>/kg.

*Badania wsparła finansowo Akademia Górniczo-Hutnicza (umowa nr 11.11.140.447).*

## LITERATURA

- Appelo C.A.J. & Postma D., 1999. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam, 1–536.
- Calmano W., Förstner U., Kersten M. & Krause D., 1986. Behaviour of dredged mud after stabilization with different additives. W: Assink J.W. & van den Brink W.J. (eds), *Contaminated soils*, Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht/ Niederlande, 737–746.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów. Dz.U. 02.220.1858.*

- Eckes T., Gołda T., Gruszczyński S. & Trafas M., 1998. Możliwości wykorzystania odpadów poflotacyjnych z przeróbki rud cynku i ołowiu do rekultywacji terenów pogórnich. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 24, 95–117.
- Ferguson K.D. & Erickson P.M., 1988. Pre-mine prediction of acid mine drainage. W: Salomons W. & Förstner U. (eds), *Environmental management of Solid Waste-Dredged Material and Mine Tailings*, Springer, Berlin, 24–43.
- Förstner U., 1995. Non-linear Release of Metals from Aquatic Sediments. W: Salomons W. & Stigliani W.M. (eds), *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments*. Springer, 1–353.
- Górecka E., Bellok A., Socha J., Wnuk R. & Kibitlewski S., 1994. Zróżnicowanie zawartości metali w odpadach flotacyjnych rud Zn-Pb (ZGH Bolesław, rej. olkuski). *Przegląd Geologiczny*, 42, 10, 834–841.
- Helios-Rybicka E. & Wójcik R., 1997. Leaching of Zn, Pb and Cd from metallurgical slag before and after immobilization. *Geologica Carpathica – Series Clays*, 6, 2, 83–89.
- Jennings S.R., Dollhopf D.J. & Inskeep W.P., 2000. Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry*, 15, 2, 247–255.
- Kucha H. & Jędrzejczyk B., 1995. Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb dumps at Bukowno, Poland, and their stability during weathering. *Mineralogia Polonica*, 26, 2, 75–99.
- Kwong Y.T.J., 1993a. Minesite Acid Rock Drainage Assessment and Prevention – A New Challenge for a Mining Geologist, *Proc. International Mining Geology Conference*, Kalgoorlie, WA, 213–217.
- Kwong Y.T.J., 1993b. *Prediction and Prevention of Acid Rock Drainage from a Geological and Mineralogical Perspective*, MEND Report 1.32.1, Ottawa, ON (NHRI Contribution CS-92054).
- O'Shay T., Hossner L.R. & Dixon J.B., 1990. A Modified Hydrogen Peroxide Oxidation Method for Determination of Potential Acidity in Pyritic Overburden. *Journal of Environmental Quality*, 19, 778–782.
- Shaw S.C., Groat L.A., Jambor J.L., Blowes D.W., Hanton-Fong C.J. & Stuparyk R.A., 1998. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environmental Geology*, 33, 2/3, 209–217.
- Sikora W., Damijan E., Jędrzejczyk B., Szczawiński W. & Wardas M., 1996. Charakterystyka odpadów z ZGH „Bolesław” w Bukownie. *Ochrona powietrza i problemy odpadów*, 4, 143–147.
- Sverdrup H.U., 1990. *The Kinetics of Base Cation Release due to Chemical Weathering*, Lund University Press, 1–246.
- Szuwarzyński M. & Kryza A., 1993. Problem odpadów flotacyjnych w górnictwie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskiej prowincji złożowej. *Przegląd Geologiczny*, 41, 9, 629–633.
- Wójcik R., Helios-Rybicka E. & Kurek A., 2000. Wymywalność cynku, ołowiu i kadmu z odpadów flotacyjnych Zn-Pb po stabilizacji. W: *materiały VI Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej*, Gliwice, 240.
- Wójcik R., 2004. *Ocena wpływu niektórych odpadów przemysłu cynkowo-ołowiowego na środowisko*. Rozprawa doktorska AGH, 1–105.